

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3324960 A1

21 Aktenzeichen: P 33 24 960.1
22 Anmeldetag: 11. 7. 83
43 Offenlegungstag: 17. 5. 84

51 Int. Cl. 3:
C 08 G 18/64
C 08 G 18/71
C 08 G 18/68
C 08 G 18/58
C 08 G 18/62
C 09 D 5/40

DE 3324960 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
27.07.82 AT A2889-82

71 Anmelder:
Vianova Kunstharz AG, 8402 Werndorf, AT

74 Vertreter:
Berendt, T., Dipl.-Chem. Dr.; Leyh, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Paar, Willibald, Dr., 8045 Graz, AT; Pampouchidis,
Georg, Dr., 8010 Graz, AT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

64 Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren, Oxazolidingruppen tragenden Bindemitteln

Die Erfindung betrifft die Herstellung von wasserverdünnbaren Bindemitteln, die durch Umsetzung von Monoaddukten aus N-hydroxyloxazolidinen mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Diisocyanaten mit den Hydroxylgruppen eines Polykondensationsharzes, Polymerisationsharzes oder Polyadditionsharzes erhalten werden. Das Endprodukt weist eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g auf und wird durch vollständige oder teilweise Neutralisation der Aminogruppen mit Säuren wasserverdünnbar gemacht. Die Produkte eignen sich insbesondere als Bindemittel für Lacke, die kathodisch abgeschieden werden. Durch ihre Zusammensetzung geben sie beim Einbrennen viel weniger Spaltprodukte ab, wodurch sich die Korrosion der Anlagen wesentlich verringert.

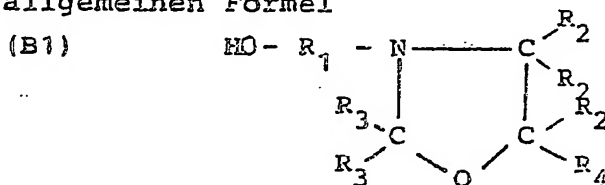
BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

DE 3324960 A1

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von nach vollständiger oder partieller Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasserverdünnbaren Bindemitteln, welche insbesondere in kathodisch abscheidbaren Überzugsmitteln eingesetzt werden können, auf der Basis von harzartigen Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsverbindungen, wobei man
- (A) 1 Mol eines Dialkanolamins mit 0,8 bis 1,3, vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol eines Aldehyds oder eines Ketons mit bis zu 6 C-Atomen pro Alkylrest in bekannter Weise bei Temperaturen bis maximal 130°C zu einem N-Hydroxy - oxazolidin umsetzt,
- (B) das N-Hydroxy - oxazolidin mit 1 Mol eines aromatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Diisocyanats bei maximal 30°C bis zu einem dem Monoaddukt entsprechenden NCO-Wert reagiert und
- (C) das Monoaddukt, gegebenenfalls unter anteilsweiser Mitverwendung eines Monoaddukts aus einem Diisocyanat und einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, bei 20 bis 120°C über seine freie Isocyanatgruppe mit den Hydroxylgruppen eines Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsharzes verknüpft, wobei die Komponente (B) in einer Menge eingesetzt wird, daß das Endprodukt eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweist,
- gemäß Patent P 3060762.6, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (B) N-Hydroxy - oxazolidine der allgemeinen Formel



- 1 cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff-
rest,
R₅ = R₂ oder einen Alkylrest mit mehr als 1 C-Atom oder
einen Phenylrest,
5 R₆ einen nach der Reaktion mit dem am Stickstoff befind-
lichen aktiven Wasserstoffatom verbleibenden Rest eines
in bezug auf die Doppelbindungen monofunktionalen
Acryl- oder Methacrylmonomeren,
R₇ ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder
10 verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls Hydroxyl-
gruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen,
R₈ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder einen Phenylrest,
R₉ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder
Polyalkylenätherrest darstellt,
15 mit dem Diisocyanat zu einem Monoaddukt umgesetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Bindemittel im Anschluß an die Umsetzung des
Epoxidharzes mit dem Oxazolidinhalbester und den gegebenen-
20 falls eingesetzten Modifikatoren bei 50 bis 80°C einer
sauren Hydrolyse unterwirft.

25

30

35

11.11.00

3324300

4

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT

Werndorf , Steiermark

Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren, Oxazoli-
dingruppen tragenden Bindemitteln

110700

3324960

210782

5

2140/1661

- 4 -

1 Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren, Oxazo-
lidingruppen tragenden Bindemitteln.

Das Europäische Patent 00 28 401 betrifft ein Verfahren zur Her-
5 stellung von nach vollständiger oder teilweiser Neutrali-
sation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasser-
verdünnbaren Bindemitteln, welche insbesondere in katho-
disch abscheidbaren Überzugsmitteln eingesetzt werden kön-
nen, auf der Basis von harzartigen Polykondensations-,
10 Polymerisations- oder Polyadditionsverbindungen, welches
dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(A) 1 Mol eines Dialkanolamins mit 0,8 bis 1,3, vorzugswei-
se 1,0 bis 1,2 Mol eines Aldehyds oder eines Ketons mit
bis zu 6 C-Atomen pro Alkylrest in bekannter Weise bei
15 Temperaturen bis maximal 130°C zu einem N-Hydroxyalkyl-
oxazolidin umsetzt,

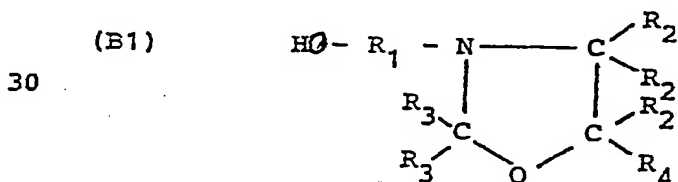
(B) das N-Hydroxyalkyloxazolidin mit 1 Mol eines aromati-
schen und/oder cycloaliphatischen und/oder aliphati-
schen Diisocyanats bei maximal 30°C bis zu einem dem
20 Monoaddukt entsprechenden NCO-Wert reagiert und

(C) das Monoaddukt, gegebenenfalls unter anteilsweiser Mit-
verwendung eines Monoaddukts aus einem Diisocyanat und
einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, bei 20 bis 120°C über
seine freie Isocyanatgruppe mit den Hydroxylgruppen ein-
25 nes Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyad-
ditionsharzes verknüpft, wobei die Komponente (B) in
einer Menge eingesetzt wird, daß das Endprodukt eine
Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweist.

30 Es wurde nun gefunden, daß die in der Stufe (B) eingesetzten
Oxazolidinderivate in verschiedener Weise variiert werden
können, womit eine wesentliche Möglichkeit zur Anpassung
der resultierenden Produkte an die jeweiligen Erfordernisse
der Praxis geschaffen wird.

35

- 1 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von nach vollständiger oder partieller Neu-
- 5 tralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasserverdünnbaren Bindemitteln, welche insbesondere in
- 10 kathodisch abscheidbaren Überzugsmitteln eingesetzt werden können, auf der Basis von harzartigen Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsverbindungen, wobei man
- (A) 1 Mol eines Dialkanolamins mit 0,8 bis 1,3, vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol eines Aldehyds oder eines Ketons mit bis zu 6 C-Atomen pro Alkylrest in bekannter Weise bei Temperaturen bis maximal 130°C zu einem N-Hydroxy-oxazolidin umsetzt,
- 15 (B) das N-Hydroxy - oxazolidin mit 1 Mol eines aromatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Diisocyanats bei maximal 30°C bis zu einem dem Monoaddukt entsprechenden NCO-Wert reagiert und
- (C) das Monoaddukt, gegebenenfalls unter anteilsweiser Mitverwendung eines Monoaddukts aus einem Diisocyanat und einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, bei 20 bis 120°C über seine freie Isocyanatgruppe mit den Hydroxylgruppen eines Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionscharzes verknüpft, wobei die Komponente
- 20 (B) in einer Menge eingesetzt wird, daß das Endprodukt eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweist,
- 25 welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in der Stufe (B) N-Hydroxyoxazolidine der allgemeinen Formel



hergestellt aus einem primären Alkanolamin, einer Monoepoxidverbindung und einer Carbonylverbindung und/oder

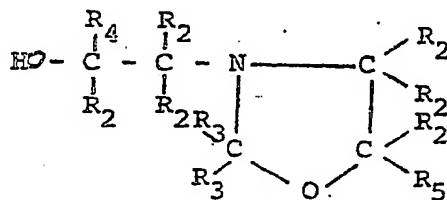
210782

7

2140/1661

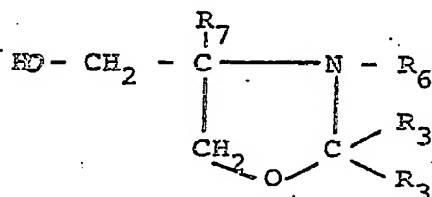
- 4 -

1 (B2)



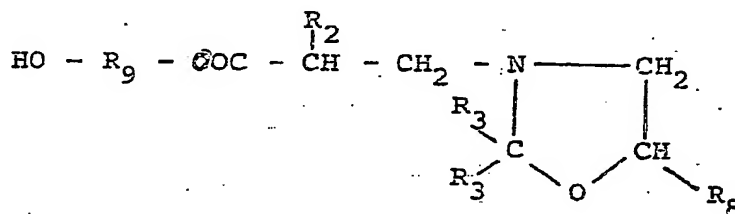
5 hergestellt aus einem primären β -Hydroxyamin, einer Monoepoxidverbindung und einer Carbonylverbindung und/oder

10 (B3)



hergestellt aus einem 2-Aminopropandiol-1,3, einem (Meth)-acrylsäureester und einer Carbonylverbindung und/oder

15 (B4)



20 hergestellt aus einem primären β -Hydroxymonoamin, einem Hydroxy(meth)acrylat und einer Carbonylverbindung einsetzt, wobei in den angegebenen Formeln

R_1 einen geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis

25 12 C-Atomen,

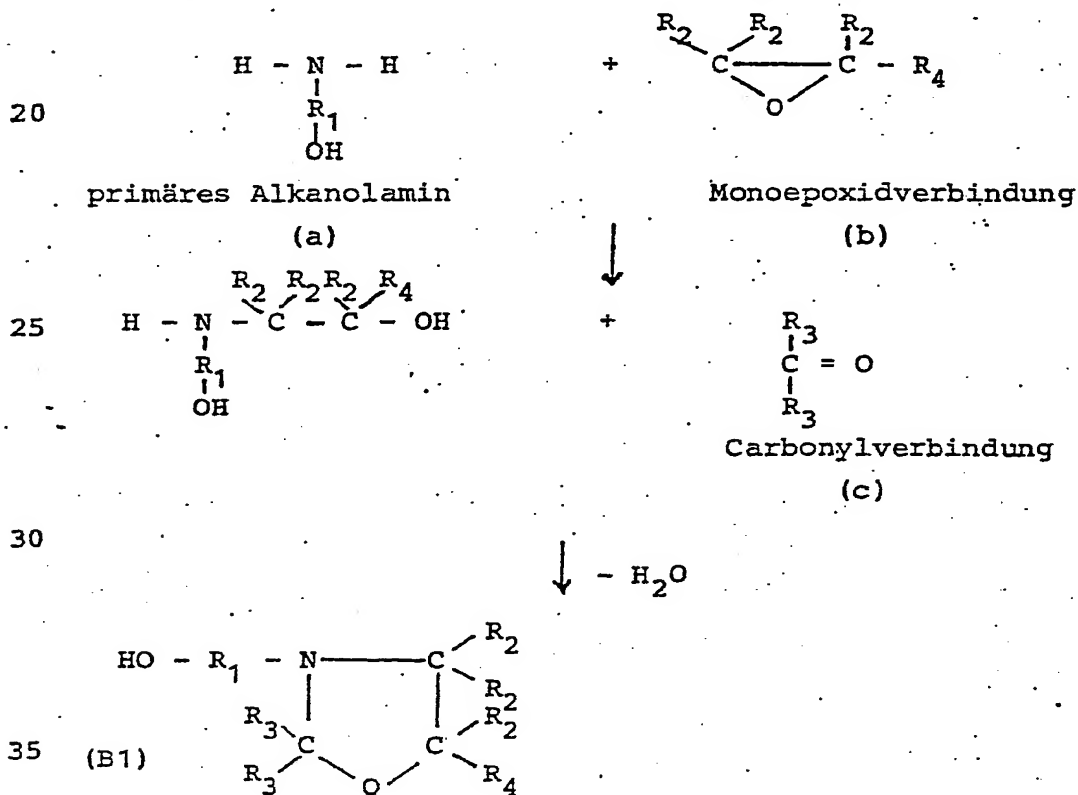
R_2 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest,

R_3 ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder, für beide R gemeinsam, einen ringbildenden, gegebenenfalls mit Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyresten substituierten Alkylrest,

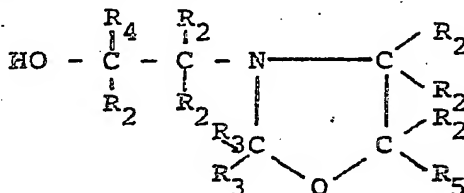
30 R_4 einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls Äther- oder Estergruppen enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest,

35

- 1 $R_5 = R_2$ oder einen Alkylrest mit mehr als 1 C-Atom oder einen Phenylrest,
- R_6 einen nach der Reaktion mit dem am Stickstoff befindlichen aktiven Wasserstoffatom verbleibenden Rest eines
- 5 in bezug auf die Doppelbindungen monofunktionalen Acryl- oder Methacrylmonomeren,
- R_7 ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen,
- 10 R_8 ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder einen Phenylrest, R_9 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Polyalkylenätherrest darstellt,
- mit dem Diisocyanat zu einem Monoaddukt umgesetzt.
- 15 Die Reaktionsfolge bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten substituierten Oxazolidinderivate vom Typ der Komponente (B1), kann wie folgt dargestellt werden:



၂၇.



10

15

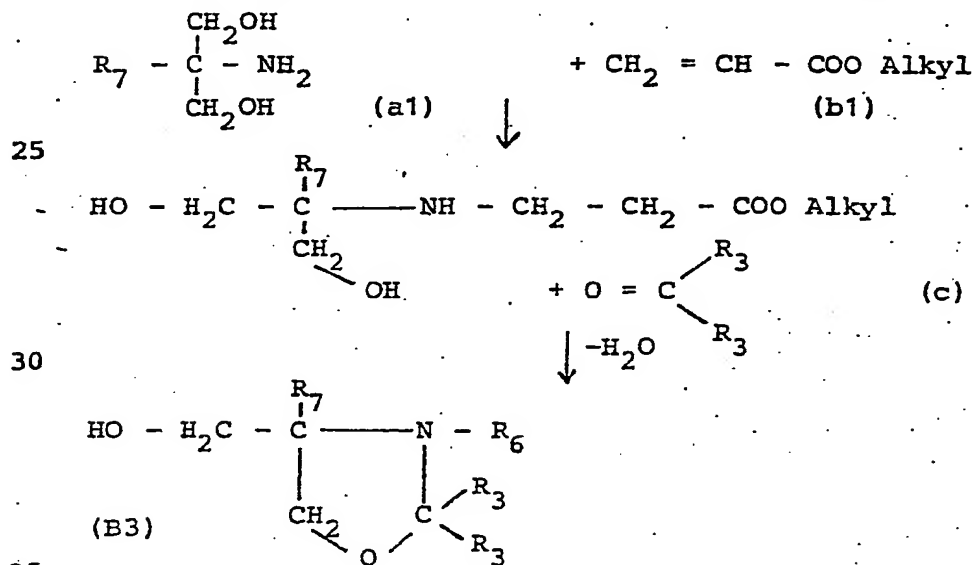
25

30

1 Als Monoepoxidverbindungen (b) können Carbonsäureglycidyl-
 ester, wie insbesondere Cardura [®] E (der Glycidylester von
 verzweigten C₉-C₁₁-Monocarbonsäuren) oder Glycidylmethacry-
 lat, Glycidyläther wie Butyl-, Phenyl-, p-tert. Butylphenol-
 5 oder Allylglycidyläther oder Kohlenwasserstoffoxide wie
 Olefinoxide (CH₃ - (CH₂)_n - CH - CH₂), Octylenoxid (CH₃ - (CH₂)₄ -
^O
 -CH - CH - CH₃), Styroloxid oder Cyclohexenvinylmonoxid
 verwendet werden. Durch die entsprechende Auswahl des an
 der Glycidgruppe befindlichen Restes können die Eigen-
 10 schaften des Endproduktes bezüglich Verlauf, Elastizität,
 Härte, Vernetzungsdichte etc. wesentlich beeinflusst werden.

Als Carbonylverbindungen (c), welche zur Ausbildung des
 15 Oxazolidinringes dienen, werden aliphatische Aldehyde,
 vorzugsweise Formaldehyd oder Ketone wie Methylisobutyl-
 keton oder Cyclohexanon eingesetzt.

Die Reaktionsfolge bei der Herstellung der erfindungsge-
 20 mäß eingesetzten substituierten Oxazolidinderivate, vom
 Typ der Komponente (B3), kann wie folgt dargestellt werden:



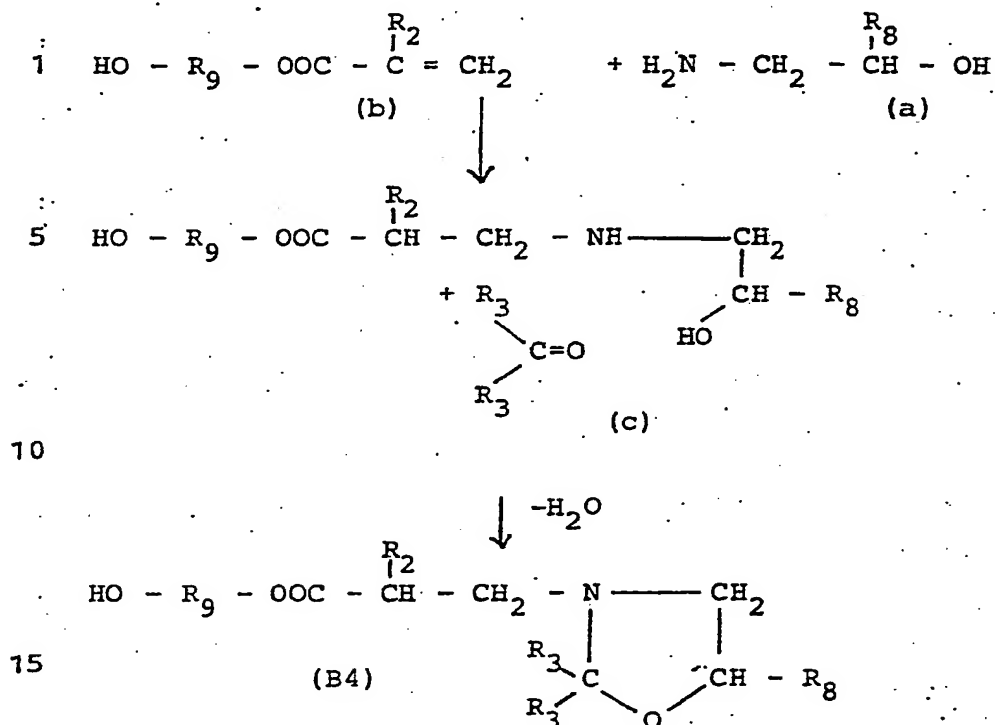
1 Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Oxazolidinderivate gemäß Formel (B3) wird in erster Stufe das primäre Amino-
diol (a1) bei 80 bis 100°C mit dem Acrylatmonomeren (b1) etwa 2 Stunden umgesetzt. Bei Verwendung von
5 Methacrylaten wird die Reaktion vorteilhafterweise bei etwa 140°C durchgeführt. Der Ringschluß mit der Carbonyl-
verbindung (c) erfolgt bei 80 bis 120°C, wobei das entstehende Reaktionswasser azeotrop mit Hilfe eines Schlep-
mittels, z. B. einem Benzinkohlenwasserstoff mit einem
10 Siedebereich von 80 bis 120°C, abgetrennt wird.

Als Aminoverbindungen (a1) können neben dem 2-Aminopropan-
diol-1,3 weiters das 2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3 sowie
dessen geradkettige oder verzweigte Homologe eingesetzt
15 werden. Ein bifunktionelles Derivat wird beim Einsatz
von Trimethylolaminomethan erhalten.

Als Acrylatmonomere (b1) können neben den homologen Estern
der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit Monoalkoholen
20 auch tertiäre Aminogruppen tragende Monomere, beispiels-
weise Dimethylaminoäthylacrylat und dessen Homologe ein-
gesetzt werden. Beim Einsatz der homologen Hydroxyacrylate
können auch in diesem Fall bifunktionelle Halbesther herge-
stellt werden.

25 Als Carbonylverbindungen (c), welche zur Ausbildung des
Oxazolidinringes dienen, werden die gleichen Verbindungen
eingesetzt, wie sie auch für die Komponenten (B1) und
(B2) verwendet wurden.

30 Die Reaktionsfolge bei der Herstellung der erfindungsge-
mäß eingesetzten substituierten Oxazolidinderivate, vom
Typ der Komponente (B4), kann wie folgt dargestellt werden :



20 Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Oxazolidinderivate gemäß Formel (B4) wird in erster Stufe das primäre β -Hydroxymonoamin (a2), mit dem Hydroxyacrylat (b2) bei 80 bis 100°C in äquimolaren Mengen etwa 2 Stunden umgesetzt. Bei Verwendung von Hydroxymethacrylaten wird die

25 Reaktion vorteilhaft bei 140°C durchgeführt. Der Ringschluß mit der Carbonylkomponente (c) erfolgt bei 80 bis 120°C wobei das entstehende Reaktionswasser azeotrop mit Hilfe eines Schlepptmittels, z. B. einem Benzinkohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 80 bis 120°C, abgetrennt

30 wird.

Als β -Hydroxymonoamine (a2) können Monoalkanolamine wie Monoäthanolamin oder Isopropanolamin oder substituierte Amine vom Type des 2-Phenyl-2-hydroxy-äthylamines eingesetzt werden.

35

1 Als Hydroxy(meth)acrylate (b2) kommen Hydroxyalkyl(meth)-
acrylate, d. h. die Acryl- bzw. Methacrylsäuremonoester von
Diolen, wie Äthylenglykol und seine Homologe, aber auch
Hydroxypolyalkylenätheracrylate, d. h. die Monoveresterungs-
5 produkte der (Meth)acrylsäure mit Di-, Tri- und höheren
Äthylen- oder Propylenglykolen zur Anwendung.

Als Carboxylverbindungen (c) dienen wieder die gleichen
Verbindungen, wie sie bereits oben für die Komponenten (B1)
10 bis (B3) beschrieben wurden.

Die so erhaltenen N-Hydroxyalkyloxazolidine werden an-
schließend mit Diisocyanaten in einem Mengenverhältnis um-
gesetzt, bei welchem nur die Hälfte der vorhandenen Isocya-
natgruppen mit den Hydroxylgruppen des N-Hydroxyalkyloxa-
15 zolidins reagiert. Die Temperatur darf während der Umsetzung
30°C nicht übersteigen. Es ist vorteilhaft, das N-Hydroxy-
alkyloxazolidin langsam dem Diisocyanat zuzusetzen, da
dadurch einerseits eine zu starke Wärmeentwicklung und
20 andererseits eine zu hohe Konzentration von freiem Oxazoli-
din vermieden wird. Weiterhin ist es vorteilhaft, das Ge-
misch von Diisocyanat und Hydroxyalkyloxazolidin mit einem
isocyanatinerten Lösungsmittel zu verdünnen. Zu diesem
Zweck können Ester, Ketone, Aromaten usw. oder Mischungen
25 dieser Lösungsmittel verwendet werden. Die Zugabezeit soll
1 h, vorzugsweise 30 min. nicht überschreiten. Außerdem
soll das Addukt nach Beendigung der Zugabe sofort weiter
umgesetzt werden.

30 Als Diisocyanate können die bekannten und handelsüblichen
aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Verbin-
dungen dieser Gruppen eingesetzt werden, vorzugsweise
werden Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Hexamethy-
len-1,6-diisocyanat u. a. verwendet.

1 Das N-Hydroxyalkyloxazolidin-Diisocyanat-Monoaddukt wird
anschließend mit dem hydroxyfunktionellen Polykondensa-
tions-, Polymerisations- oder Polyadditionsharz zu einem
nach partieller oder vollständiger Neutralisation der ba-
5 sischen Gruppen wasserlöslichen Bindemittel umgesetzt,
welches zur Erzielung einer ausreichenden Verdünnbarkeit
eine Aminzahl zwischen 30 und 100 mg KOH/g aufweisen muß.

10 Zur Erzielung einer optimalen Vernetzungsdichte werden vor-
zugsweise Polykondensations-, Polymerisations- oder Poly-
additionsharze eingesetzt, welche neben den Hydroxylfunk-
tionen polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen.

15 Die bevorzugten Ausgangsharze für die Umsetzung mit den Mo-
noaddukten sind demgemäß z. B. Umsetzungsprodukte von
Epoxidharzen mit ungesättigten Carbonsäuren, wie Epoxyacry-
late, oder Umsetzungsprodukte von Carboxylgruppen tragen-
den Copolymerisaten mit Glycidyl(meth)acrylat oder unge-
sättigte Polyesterharze.

20 Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 120°C ,
gegebenenfalls in Gegenwart isocyanatinerter Lösungsmittel,
wobei die Reaktion auch ohne Zusatz von Katalysatoren in
kurzer Zeit beendet ist. Der Reaktionsfortschritt wird
25 durch Bestimmung des NCO-Wertes verfolgt, der nach been-
deter Umsetzung unter 0,1 % liegen soll. Nach erfolgter
Reaktion können selbstverständlich auch andere Lösungsmit-
tel zum Anlösen der Bindemittel herangezogen werden.

30 Gegebenenfalls können die Ausgangsharze vor oder nach der
Umsetzung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Monoaddukten
auch mit anders aufgebauten Isocyanatmonoaddukten modifi-
ziert werden. Als solche modifizierenden Komponenten kön-
nen Umsetzungsprodukte von Di- oder Polyisocyanaten mit
35 Alkyl- oder Alkanolaminen (zur Erhöhung der Basizität der

1 Endprodukte) oder ungesättigten Hydroxyverbindungen, wie
Hydroxyacrylaten (zur Erhöhung der Vernetzungsdichte) oder
langkettigen Hydroxyverbindungen oder Carbonsäuren (zur
Verbesserung der Verlaufseigenschaften oder der Flexibili-
5 tät der Filme) eingesetzt werden.

Eine technologische Vereinfachung bei der Reaktion mit ver-
schiedensten Oxazolidin-Isocyanat-Monoaddukten besteht in
der gemeinsamen Herstellung dieser Zwischenprodukte. So
10 können z. B. die Monoaddukte gemäß Stammpatent und die
erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten in einem Arbeits-
gang hergestellt werden.

In einer besonders günstigen Ausführungsform des Verfahrens
15 werden die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel im
Anschluß an die Umsetzung des Epoxidharzes mit den Oxazoli-
dingruppen tragenden Zwischenprodukten bzw. den übrigen Mo-
difikatoren einer sauren Hydrolyse bei 50 bis 80°C unter-
worfen, wobei die Oxazolidinringe wahrscheinlich zum Teil
20 unter Bildung substituierter Methyolgruppen geöffnet
werden.

Durch diese Nachbehandlung werden Reaktionen vorweggenom-
men, welche ansonsten erst im fertigen Lack bzw. im Tauch-
25 bad ablaufen. Zu diesem Zweck wird das Reaktionsprodukt mit
Wasser und einem Teil der später zur Neutralisation ein-
gesetzten Säure einige Stunden bei der angegebenen Tem-
peratur behandelt.

30 Die Bindemittel können in bekannter Weise mit Pigmenten
vermahlen werden und werden zur Herstellung eines ver-
arbeitungsfertigen Materials nach partieller oder voll-
ständiger Neutralisation mit anorganischen oder organischen
Säuren bei pH-Werten zwischen 4 und 7 mit vorzugsweise
35 deionisiertem Wasser bei Verwendung für die Elektrotauch-
lackierung auf einen Festkörpergehalt zwischen 5 und 20 %

1 verdünnt. Die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel
zeigen auch bei niedrigen Neutralisationsgraden ausgezeich-
nete Wasserverdünnbarkeit. Die Verwendung von Zusatz- und
Hilfsstoffen sowie die Bedingungen für die Beschichtung
5 eines als Kathode geschalteten Substrats sind dem Fachmann
bekannt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Besonders
eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten Produkte als
Anreibmedien für Pigmente und Füllstoffe. Auch hier sind
die Verfahrensweisen dem Fachmann bekannt.

10 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern,
stellen jedoch keine Beschränkung ihres Umfanges dar. Alle
Angaben in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich, sofern
nicht anders angegeben, auf Gewichtseinheiten. Alle Angaben
15 in den Tabellen beziehen sich auf Feststoffe.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

	HOX	Oxazolidinderivate gemäß Formel B1 - B4
20	AEPD	Aminoäthylpropandiol
	MOLA	Monoäthanolamin
	MPA	Monopropanolamin
	DOLA	Diäthanolamin
	BUAC	Butylacrylat
25	EHA	2-Äthylhexylacrylat
	HEA	Hydroxyäthylacrylat
	HEMA	Hydroxyäthylmethacrylat
	ACS	Acrylsäure
	MACS	Methacrylsäure
30	CE	Glycidylester von C ₉ -C ₁₁ -Fettsäuren (Cardura E)
	AGE	Allylglycidyläther
	GMA	Glycidylmethacrylat
	FA	Formaldehyd (Paraformaldehyd 91 %)
35	MIBK	Methylisobutylketon

210782

2140/1661

17

- 13 -

1	CHX	Cyclohexanon
	TDI	Toluylendiisocyanat (handelsübliches Isomerengemisch)
	IPDI	Isophorondiisocyanat
5	EPH I	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A (Epoxidäquivalent 480 - 550)
	EPH II	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A (Epoxidäquivalent ca. 300)
	EPH III	Epoxidharz auf Basis eines Phenol-Novolaks
10	EPH IV	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A (Epoxidäquivalent 185 - 195)
	EGLAC	Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat
	EGL	Monoäthylenglykolmonoäthyläther
	UMI	Monoisocyanatvorprodukt aus äquimolaren Mengen TDI und HEMA
15	DBZ	Doppelbindungszahl = Anzahl der endständigen Doppelbindungen pro 1000 g Festharz
	AZ	Aminzahl
	NEUTR	Neutralisation, angegeben in mMol Säure pro 100 g Festharz
20	AS	Ameisensäure
	ES	Essigsäure
	Vmax	Aufbruchsspannung
25	<u>Herstellung der Oxazolidine gemäß Formel (B1) und (B2)</u>	
	Zur Herstellung werden die Monoepoxidverbindung und das Monoalkanolamin in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Beachtung einer eventuell auftretenden Exothermie auf 90 bis 130°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 bis 3 Stunden	
30	gehalten. Anschließend wird bei 70 bis 80°C die Carbonylverbindung (sowie gegebenenfalls eingesetztes Dialkanolamin) und ein geeignetes Azeotropkreislaufmittel (vorzugsweise Spezialbenzin mit einem Siedebereich zwischen 80 und 120°C oder ein ähnlicher aliphatischer Kohlenwasserstoff) zu-	
35	gegeben. Die sich einstellende Kreislauftemperatur wird	

1 solange gehalten, bis die berechnete Reaktionswassermenge
abgeschieden ist. Das Kreislaufmittel wird dann durch An-
legen von Vakuum abgezogen.

5 Herstellung der Oxazolidine gemäß Formel (B3)

In erster Stufe werden die Aminopropandiole mit dem Acrylat
2 Stunden bei 80 bis 100°C reagiert. Bei Verwendung von
Methacrylaten wird vorteilhafterweise die Reaktionstem-
peratur auf etwa 140°C erhöht. Die weitere Umsetzung mit
10 der Carbonylverbindung erfolgt in der oben angegebenen
Weise.

Herstellung der Oxazolidine gemäß Formel (B4)

In erster Stufe wird das primäre β -Hydroxymonoamin bei 80
15 bis 100°C mit äquimolaren Mengen des Hydroxacrylats und
gegebenenfalls gemeinsam mit Monoepoxidverbindungen etwa
2 Stunden reagiert. Beim Einsatz von Hydroxymethacrylaten
wird vorteilhaft bei ca. 140°C gearbeitet. Die Umsetzung
mit der Carbonylverbindung erfolgt in der oben angegebenen
20 Weise.

Zusammensetzungen und Reaktionsbedingungen sind in TAB 1
zusammengefaßt.

25

30

35

210782

19

2140/1661

- 15 -

TAB 1

HOX	prim. OH-Amin	Acrylver- bindung	Mono- epoxid	1. Stufe Reaktionsbed. °C / Stden	sek. OH- Amin	Carbonyl- verbindung	Molgewicht	Typ
1	119 AEPD	128 BUAC	—	100/2	—	100 MIBK	329	B 3
2	60 AEPD	92 EHA	—	110/2	53 DOLA	33 FA	217	B 3
3 ^{+) 10}	122 MOLA	71 GMA	71 GMA	100- 140/2	—	200 MIBK	428	B 4
4	37 MOLA	35 HEA	72 CE	90/2	42 DOLA	98 CHX	266	B 4
5	75 MOLA	—	240 CE	130/3	—	98 CHX	395	B 1
6	61 MOLA	—	228 AGE	110/3	—	100 MIBK	371	B 2

15 ^{+) gemeinsame Umsetzung zu einem "Hydroxy-dioxazolidin"}

Herstellung der Monoisocyanataddukte aus den Oxazolidin-
derivaten gemäß Formel B1 bis B 4

20 Aus den gemäß TAB 1 hergestellten Oxazolidinderivaten wer-
den entsprechend den nachstehend angegebenen Formulierungen
die Monoisocyanataddukte (C) hergestellt.

TAB 2

25

	HOX	Diisocyanat	Acrylverbindung	Reaktionsbed.
C 1	494 HOX 1	357 TDI	65 HEMA	+))
C 2	329 HOX 1	174 TDI	—	++)
C 3	260 HOX 2	209 TDI	—	++)
30 C 4	260 HOX 2	266 IPDI	—	+++)
C 5	514 HOX 3	313 TDI	78 HEMA	+))
C 6	514 HOX 3	266 IPDI	—	+++)
C 7	399 HOX 4	333 IPDI	—	+++)
C 8	319 HOX 4	209 TDI	—	++)
35 C 9	395 HOX 5	174 TDI	—	++)
C 10	371 HOX 6	174 TDI	—	++)

1 +) Das Diisocyanat und Xylol (in einer Menge, welche für
das Endprodukt einen Festkörpergehalt von 80 % ergibt),
werden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und
das HOX in ca. 30 Minuten bei 25 - 30°C zugetropft. Nach
5 Zugabe der Acrylverbindung wird die Reaktion in ca.
2 Stunden vervollständigt.

++))Xylol (in einer Menge, welche für das Endprodukt einen
Festkörpergehalt von 60 % ergibt) und die halbe Menge
10 des Diisocyanats werden in einem geeigneten Reaktions-
gefäß vorgelegt und das HOX gleichzeitig mit dem rest-
lichen Diisocyanat aus getrennten Gefäßen in 30 Minuten
zugetropft, wobei eine Temperatur über 30°C nicht über-
schritten werden darf.

15
+++)) Das Diisocyanat und Xylol (in einer Menge, welche für das
Endprodukt einen Festkörpergehalt von 70 % ergibt) werden
in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und das HOX bei 30°C
innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktion wird
20 dann bei 50°C in weiteren 2 Stunden vervollständigt.

Herstellung der Basis-harze zur Umsetzung mit dem Isocyanat-
monoaddukt

Als Basisharze zur Umsetzung mit den Monoisocyanataddukten
25 werden die in TAB 3 angegebenen Produkte eingesetzt.

30

35

1 TAB 3

	Basis- harz	Zusammensetzung	Reaktions- bedingungen	Endwerte
5	BH I	1100 EPH I 400 EPH II 344 ACS 461 MIBK	110°C	SZ unter 3 mg KOH/g
10	BH II	700 EPH III (3,6 Mol Epoxidgruppen) 252 ACS 408 EGLAC	100°C	SZ unter 3 mg HOH/g
15	BH III	100 Adipinsäure 16 Diäthylen- glycol 59 Trimethy- lolpropan 63 Neopentyl- glycol	Veresterung unter Azeotrop- kreislauf	SZ unter 1 mg KOH/g
20		120 UMI	2 Stden/ 60°C	NCO-Wert ca. 0
25	BH IV	300 Styrol 144 ACS 116 HEA 130 HEMA	Copoly- merisa- tion	mind. 95 % Umsatz
		284 GMA	110°C	SZ unter 5 mg KOH/g
30	BH V	400 EPH IV 144 Xylol 158 ACS/MACS (äquimolare Mischung)	110°C	SZ unter 3 mg KOH/g

- 1 Beispiel 1 - 10: Die Basisharze (BH I - V) werden mit den
Monoisocyanataddukten (C1 - C10) in den in TAB 4 angegebenen
Verhältnissen (alle Angaben beziehen sich auf Festharz)
umgesetzt. Die Reaktion erfolgt in 70%iger Lösung (Ergän-
5 zungslösungsmittel EGLAC) bei 60 - 70°C bis zu einem NCO-
Wert unter 0,1. Die Harze werden anschließend mit EGL auf
einen Festkörpergehalt von 60 % weiterverdünnt. In TAB 4
sind auch die Verarbeitungsbedingungen und die Prüfergeb-
nisse mit den erfindungsgemäß hergestellten Harzen zusam-
10 mengefaßt. Die Prüfung der Härte und der Wasserfestigkeit
erfolgt mit Klarlackbeschichtungen, welche auf nicht vor-
behandeltem, gereinigtem Stahlblech abgeschieden und 30
Minuten bei 160°C eingebrannt wurden. Für den Salzsprüh-
test werden die gereinigten, nicht vorbehandelten Stahlble-
15 che mit einem pigmentierten Lack (100 Tle Festharz, 16 Tle
Aluminiumsilikatpigment, 2 Tle Farbruß, 2 Tle Bleisilikat)
unter Bedingungen, welche eine Trockenfilmstärke von 16 -
20 µm ergeben, beschichtet und 30 Minuten bei 160°C einge-
brannt.

20

25

30

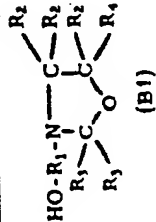
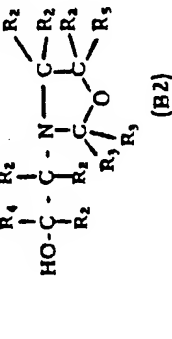
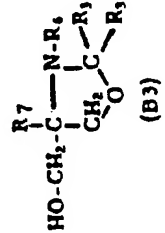
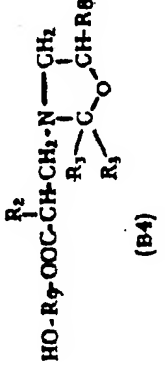
35

TAB 4

BH	Isocyanataddukt 'C	DBZ	AZ	NEUTR.	Prüfung	
					Beschichtung V max	Härte Sek. DIN 53 157
1 1844 BH I	1407 C 3	1,2	62	40 AS	350	200
2 1008 BH III	1374 C 1	0,8	53	45 AS	300	180
3 952 BH II	1056 C 8	1,7	67	35 AS	300	190
4 558 BH V	631 C 4	1,7	68	40 ES	280	190
5 974 BH IV	1258 C 2	0,9	63	45 AS	300	200
6 1844 BH I	1358 C 5	1,5	47	35 AS	290	170
7 952 BH II	1560 C 6	1,4	54	40 ES	300	180
8 558 BH V	488 C 7	1,9	54	35 AS	290	200
9 1844 BH I	1138 C 9	1,3	38	45 ES	270	190
10 952 BH II	1363 C 10	1,5	61	40 AS	300	180

Die Prüfung der Wasserfestigkeit durch Lagerung der beschichteten Bleche in deionisiertem Wasser bei 40°C ergab in allen Fällen erst nach 350 - 400 Stunden beginnende Rost- oder Bläschenbildung.

Beim Salzsprühtest entsprechend ASTM B-117-64 zeigen alle Beschichtungen auch nach einer Belastungszeit von 340 Stunden einen Angriff am Kreuzschnitt von weniger als 2 mm (Abreißmethode).

<p>83-814865/46 A26 G02 M11 VIANOVA KUNSTHARZ AG 27.07.82-AT-002889 (15.10.83) C09d-05/40 Binder, water-dilutable after neutralization - prepd. from reaction prod. of hydroxyoxazolidine and diisocyanate, and polymer contg. hydroxy groups.</p>	<p>VIAN 27.07.82/A(10-E24, 11-B5A, 12-B1A) G(2-A2B) M(11-F) 002</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(B1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(B2)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(B3)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(B4)</p> </div> </div> <p>$R_1 = 1-12C$ (substd.) (un)branched or cyclic alkylene; $R_2 = H$ or CH_3; $R_3 = H$ or 1-4C (un)branched alkyl, or together form a ring-forming alkylene, opt. substd. by alkyl, aryl or alkoxy gps.;</p>
<p>C84-053852 Abstract based on DE3324960-A. Issued in week 84/21. Additionally Classified in Section M.</p>	<p><u>CLAIMED PROCESS</u> Binders (I), which are water-dilutable after (partial) neutralization with (in)organic acids, are prepd. by (A) forming an N-hydroxy-oxazolidine (II); (B) reacting (II) with 1 mol. of an aromatic and/or cycloaliphatic and/or aliphatic diisocyanate, at not above 30°C, to form a mono-adduct (III); and (C) linking (III) via the free NCO gps., opt. together with a mono-adduct from a diisocyanate and a hydroxyalkyl (meth)acrylate, at 20-120°C, with the OH gps. of a polycondensn. - addn. or polymerisation resin, to give a prod. with amine number 30-100 mg KOH/g. (II) has formula (B1)-(B4).</p>

BEST AVAILABLE COPY

1a

<p>R_4 = an (un)satd. (cyclo)aliphatic or aromatic hydrocarbon gp., opt. with ester or ester gp.s.;</p> <p>R_5 = R_2 or is more than 1C alkyl or phenyl;</p> <p>R_6 = the residue of a (meth)acryl monomer, monofunctional w.r.t. C=C bonds, remaining after reaction with active H on the N atom;</p> <p>R_7 = H or 2-12C (un)branched or cyclic alkyl, opt. with OH gp.s.;</p> <p>R_8 = H, alkyl or phenyl;</p> <p>R_9 = an (un)branched (poly)alkylene ether residue.</p> <p>B1 is prepd. from a prim. alkanolamine, a mono-epoxy cpd. and a carbonyl cpd.; B2 from a prim. β-hydroxy-amine, a mono-epoxy cpd. and a carbonyl cpd.; B3 from a 2-aminopropane 1,3-diol, a (meth)acrylic acid ester and a carbonyl cpd.; and B4 from a prim. β-hydroxymono-amine, a hydroxy (meth)acrylate and a carbonyl cpd.).</p> <p>USE</p> <p>(i) is esp. used in cathodically deposited coatings. (i) can be ground with pigments and fillers.</p> <p>ADVANTAGES</p> <p>There are fewer fission prods. and less corrosion on baking.</p> <p>PROCESS</p> <p>Reaction of step (B) is in a solvent, pref. adding (ii) to</p>	<p>the diisocyanate during not more than 1 h (not more than 30 mins.), to react only half of the NCO gps. with the OH gps. of (ii). Reaction (C) is carried out immediately.</p> <p>The polymer in (C) pref. contains polymerisable C=C bonds as well as OH gps. Pref. resins are reaction prods. of epoxy resins with unsatd. carboxylic acids, or of copolymers carrying COOH gps. with glycidyl (meth)acrylate or unsatd. polyester resins. Reaction is at 20-120°C, opt. in a solvent. Pref., the prod. from (B) and an epoxy resin is hydrolyzed with acid at 50-80°C. (i), neutralised to pH 4-7, is diluted with water (pref. deionised) to 5-20% solids, and used for electrodeposition.</p> <p>EXAMPLE</p> <p>(i) of type B3, with mol. wt. 217, was prepd. from 60 pts. aminoethylpropane diol, 92 pts. ethylhexyl acrylate, 53 pts. diethanolamine and 33 pts. HCHO. 260 pts. of the prod. was reacted with 209 pts. toluene diisocyanate and the prod. (1407 pts.) was reacted with 1844 pts. of a resin, with acid number less than 3 mg KOH/g, from 1100 pts. bisphenol A epoxy resin (epoxy equiv. 480-550), 400 pts. bisphenol A epoxy resin (epoxy equiv. 300), 344 pts. acrylic acid, and 461 pts. methyl isobutyl ketone, to give a prod. with amine number 62. This was neutralised with HCOOH. A</p>
--	--

AT 8202889-A4

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

	<p>lacquer with 60% solids was applied to steel sheet and baked at 160°C for 30 mins., giving a coating with hardness 200. On immersion in water at 40°C, rust formation or blistering occurred only after 350-400 h. In a salt spray test, attack at the grid incision was less than 2 mm after 340 h. (-pp510RBHDwgNo0/0)</p>
--	---

4882028LV

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.